



# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività  
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi  
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N. SV2002 A 000051



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li 16 SET. 2003

IL DIRIGENTE

*[Signature]*  
G. P. G. G. G.

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO A

## UFFICIO ITALIANO BREVETI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO

## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione FERRANIA S.p.A.  
Residenza CAIRO MONTENOTTE/FERRANIA (Savona) codice 01234200093  
2) Denominazione \_\_\_\_\_  
Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Dr. Roberto Allaix cod. fiscale \_\_\_\_\_  
denominazione studio di appartenenza c/o Ferrania S.p.A. - Intellectual Property Department  
via della Libertà n. 57 città CAIRO M.TTE/FERRANIA cap 17014 (prov) SV

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario v. sopra

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) G03C gruppo/sottogruppo □ /**SINTESI DI UN COPOLIMERO IN FORMA DI PARTICELLE CONTENENTE FUNZIONALITÀ IDROFILE**ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒ SE ISTANZA DATA ☐ / ☐ / ☐ N. PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

1) FRANCESCHINI Paola cognome nome \_\_\_\_\_  
2) \_\_\_\_\_ 3) \_\_\_\_\_  
4) \_\_\_\_\_

F. PRIORITA' Nazione o Tipo di priorità numero di domanda data di deposito allegato  
organizzazione S/R

1) \_\_\_\_\_ / ☐ / ☐ /  
2) \_\_\_\_\_ / ☐ / ☐ /

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione \_\_\_\_\_

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.	PROV	RIS	n. pag	n. tav	Descrizione
Doc. 1)	2	<input checked="" type="checkbox"/>	26		riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2)					disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3)	0				lettera di incarico, procura o riferimento a procura generale
Doc. 4)	1	<input checked="" type="checkbox"/>			designazione inventore
Doc. 5)	0				documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6)	0				autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7)	0				nominativo completo dei richiedenti

8) attestati di versamento, totale euro DUECENTONOVANTUNO/OTTANTA PER 3 ANNI obbligatorioCOMPILATO IL 10 / 10 / 2002 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

CONTINUA (SI/NO)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA (SI/NO)

CAMERA DI COMMERCIO INDUSTRIA ARTIGIANATO AGRICOLTURA DI

SAVONA

codice 09

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

SV2002A0000051

Reg. A

L'anno DUEMILADUE, il giorno UNDICI del mese di OTTOBREIl (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 0 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraripartato.ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE NESSUNA

IL DEPOSITANTE

Timbro dell'ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

Ref. 01023IT01

PROSPETTO A

## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

NUMERO DOMANDA SV2002A000051

REG.A

DATA DI DEPOSITO 11/10/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

## A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione

FERRANIA S.p.A.

Residenza

viale della Libertà, 57 - I-17014 CAIRO MONTENOTTE/FERRANIA (Savona)

## D. TITOLO

SINTESI DI UN COPOLIMERO IN FORMA DI PARTICELLE CONTENENTE FUNZIONALITÀ IDROFILE

Classe proposta (sez./cl./scl/)

G03C

(gruppo/sottogruppo)

## L. RIASSUNTO

La presente invenzione si riferisce ad un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle comprendente la fase di fornire una miscela di reazione comprendente un mezzo di reazione, uno stabilizzatore di polimerizzazione, un monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua ed un monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile, caratterizzato dal fatto che tale miscela di reazione ha un valore di viscosità di almeno 10 cps misurato a 40°C.

La reazione di polimerizzazione viene preferibilmente condotta ad una temperatura inferiore ai 100°C e viene attivata da un catalizzatore di polimerizzazione. La dispersione di copolimero a forma di particelle ottenuta comprende particelle di copolimero aventi una dimensione di diametro medio nell'intervallo dei micron ed assenza di difetti, come coaguli od agglomerati.

La presente invenzione fornisce anche una dispersione di copolimero a forma di particelle ottenuta tramite il processo descritto precedentemente ed un materiale fotografico comprendente un supporto ed almeno uno strato contenente un copolimero a forma di particelle ottenuto tramite il processo descritto precedentemente. Il materiale fotografico presenta migliorate caratteristiche fisiche ed ottiche.

SV 2002 A 000051

11 OTT. 2002

Il SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

## M. DISEGNO

11 OTT. 2002

SV 2002 A 000051

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino*usato Enam.***DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE**

a nome Ferrania S.p.A.

**CAMPO DELL'INVENZIONE**

La presente invenzione si riferisce ad un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle contenente funzionalità idrofile. Più in particolare, la presente invenzione si riferisce ad un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle reagendo, in un mezzo di reazione, un monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua con un monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile, in presenza di uno stabilizzatore di polimerizzazione.

**STATO DELLA TECNICA**

Copolimeri in forma di particelle, per esempio, copolimeri in forma di particelle discrete avente diametri della dimensione dei micron, contenenti una quantità significativa di monomero idrofilo sono ben noti nell'arte. Infatti, per esempio, gli agenti mattanti solubili in basi usati negli strati protettivi di un materiale fotografico sono composti da copolimeri in forma di particelle che sono insolubili in soluzioni neutre od acide e sono solubili in soluzioni basiche, così da essere rimovibili durante il processo fotografico; tali copolimeri in forma di particelle generalmente comprendono un monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua ed un monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile, generalmente funzionalità acido carbossiliche, in quantità tali da garantire la sua solubilità in basi (solitamente più del 20% peso/peso). Agenti mattanti solubili in basi che consistono in copolimeri acido metacrilico-metilmetacrilato sono stati descritti, per esempio, nei brevetti US

*PS*

3  
11 OTT. 2002  
SV 2002 A 000051

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino  
*Leone*



2.391.181, US 2.992.101, US 3.767.448 e US 4.142.894. Tuttavia, è difficile sintetizzarli, utilizzando metodi noti nell'arte.

Tali agenti mattanti vengono incorporati negli strati fotografici in forma di particelle discrete e vengono preparati, per esempio, mediante un processo in due stadi come descritto nella domanda di brevetto EP 370.405. Questo processo a due stadi richiede un primo passaggio che consiste nella sintesi preliminare di un copolimero mediante polimerizzazione in soluzione ed il suo isolamento dal mezzo di reazione mediante precipitazione, ed un secondo passaggio che consiste nella preparazione della dispersione del copolimero in forma di particelle discrete nel solvente opportuno. Tale processo a due stadi è difficile da riprodurre e generalmente le curve di distribuzione delle particelle discrete ottenute sono soggette ad un'ampia variabilità dipendente da numerosi fattori, come peso molecolare del polimero utilizzato, quantità di solvente organico impiegato, efficienza della dispersione, ecc..

*RA*

Un'altra tecnica utile per sintetizzare polimeri in forma di particelle in un singolo stadio è quella della polimerizzazione in sospensione. Questo tipo di polimerizzazione viene solitamente condotta sospendendo in un mezzo acquoso le gocce di monomero, innescando la polimerizzazione radicalica e continuando la polimerizzazione fino a che le gocce sospese non si trasformino in particelle sferiche solide. In questo processo i monomeri, polimerizzabili tramite poliaddizione, vengono aggiunti ad un mezzo acquoso contenente un agente sospendente, polimerico o in forma di particelle, al fine di formare una fase discontinua (gocce oleose) dispersa in una fase continua (acqua). La miscela ottenuta viene sottoposta ad uno sforzo di taglio tramite, ad esempio, agitazione, omogeneizzazione e simili, in modo da ridurre la

11 OTT. 2002<sup>4</sup>  
SV 2002 A 000051

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

*Anna Rosa Gambino*



dimensione delle gocce. Una volta interrotta l'agitazione e raggiunto l'equilibrio (grazie all'azione stabilizzante dell'agente sospendente in forma di particelle che ricopre la superficie delle gocce), la fase di polimerizzazione viene completata fino ad ottenere una sospensione acquosa di particelle di polimero.

Quando si tenta di applicare la tecnica della polimerizzazione in sospensione ad un monomero che sia parzialmente o completamente solubile in acqua, il monomero tende a ripartirsi nella fase acquosa. Nel caso di monomeri completamente solubili in acqua, le gocce si formano molto raramente o, nel caso in cui si formino, si verificano molti fenomeni indesiderati durante la polimerizzazione, come, ad esempio, la precipitazione del polimero nella fase acquosa, (causata dal monomero sciolto in acqua che trasformandosi in polimero insolubile precipita separandosi dalla soluzione stessa), o la formazione di agglomerati di particelle (causati dalla presenza di tracce di polimero solubile nella fase acquosa).

*AG*

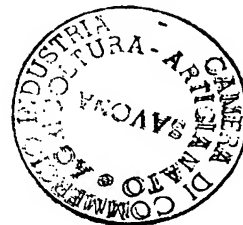
EP 831.366 descrive la possibilità di sintetizzare agevolmente particelle di polimero tramite polimerizzazione in sospensione, a partire da una miscela di monomeri che comprenda più del 20% di un monomero etilenicamente insaturo contenente gruppi acidi carbossilici, quando la fase acquosa contenga un agente stabilizzante in forma di particelle non-solubili in acqua aventi dimensioni inferiori a 100 nm ed un quantitativo significativo di un sale inorganico solubile che consenta la formazione di gocce di monomero stabili. Sfortunatamente la dispersione di un copolimero in forma di particelle, ottenuta utilizzando questa tecnica, contiene un grosso quantitativo di sale inorganico solubile che deve essere eliminato prima di aggiungere la

5  
11 OTT. 2002

SV 2002 A 000051

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gumbino

*Anna Rosa Gumbino*



dispersione in questione alla composizione di stesa dello strato fotografico. Infatti, l'introduzione di grandi quantitativi di sali all'interno di uno strato fotografico può causare seri problemi di appiccicosità dello strato stesso; si rende così necessaria l'aggiunta di uno stadio all'intero processo che perde il vantaggio di essere un processo ad un solo stadio. Inoltre, l'utilizzo della tecnica di polimerizzazione in sospensione, anche quando il processo risulti ben controllato, ha alcuni svantaggi quali, per esempio, la separazione del polimero insolubile dalla soluzione o la formazione di agglomerati. Quando il copolimero in forma di particelle viene utilizzato come agente mattante, tali svantaggi contribuiscono all'intasamento dei filtri utilizzati durante le operazioni di stesa del materiale e causano difetti come macchie visibili, strisciate ecc.

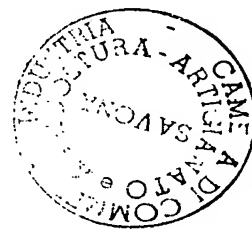
La tecnica della polimerizzazione in dispersione è un altro metodo interessante per preparare polimeri in forma di particelle della dimensione dei micron in un singolo stadio. Viene definita come la polimerizzazione di uno o più monomeri o comonomeri solubili nel mezzo di reazione (generalmente un solvente organico) che fornisce un polimero, insolubile nel mezzo di reazione, che precipita sotto forma di particelle discrete. La stabilità delle sferette di polimero nei confronti della coalescenza e dell'agglomerazione viene garantita dall'assorbimento, sulla superficie delle particelle di polimero, di uno stabilizzante polimerico presente nel mezzo di reazione. Il processo può essere visto come un tipo particolare di polimerizzazione per precipitazione in cui la flocculazione è prevenuta e la dimensione delle particelle è controllata. All'inizio del processo, monomero, comonomero, stabilizzatore ed iniziatore costituiscono una soluzione omogenea nel mezzo organico. Inizialmente

*AG*

6  
11 OTT. 2002

SV 2002 A 000051

Dr.ssa Anna Rosa Gambino



alcune molecole di polimero si aggregano in piccoli gruppi con molecole di stabilizzatore e formano nuclei di particelle stabilizzati, di diametro probabilmente inferiore agli 0.01  $\mu\text{m}$ . Questo stadio si completa molto velocemente (molto al di sotto dell'1% di conversione), quindi il polimero precipita in forma di particelle sferiche. Una volta che le particelle si sono formate, queste assorbono monomero dalla fase organica. Da questo stadio in avanti, qualunque radicale che si formi nella fase diluente viene catturato dalle particelle prima che abbia il tempo di accrescersi più di poche unità monomeriche. Ne consegue una enorme riduzione della concentrazione effettiva dei radicali nella fase diluente, che porta alla soppressione sia della polimerizzazione in soluzione sia della formazione di nuove particelle.

La tecnica della polimerizzazione in dispersione viene solitamente applicata nell'arte alla sintesi di polimeri di forma sferica composti da monomeri etilenicamente insaturi insolubili in acqua, utilizzando opportuni mezzi solventi.

Già dagli anni 80 molti lavori si concentrano sulla monodispersione di particelle di polimero, ottenute tramite omopolimerizzazione in dispersione utilizzando omopolimeri come disperdenti. Solamente alcuni articoli fanno riferimento alla sintesi di particelle uniformi utilizzando un monomero ed un macromonomero, questi ultimi utilizzati sia come comonomeri che come disperdenti, come ad esempio, K.Ishizu ed altri, *Makromol.Rapid Commun...*, 18, 1997, p. 639, che descrivono l'effetto del pH sulla formazione delle microsfele nella copolimerizzazione in dispersione del metilmetacrilato con un macromonomero dell'acido poliacrilico vinilbenzil terminato. Variando le condizioni di pH è possibile ottenere delle microsfele caratterizzate da una



11 OTT.2002

7

SV 2002 A 000051

Dr.ssa Anna Rosa Gambino



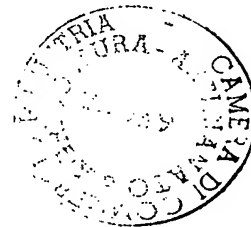
curva di distribuzione dei diametri medi compresa tra 0,18 e 0,38  $\mu\text{m}$  con un contenuto di macromonomero dell'acido poliacrilico del 5% calcolato sul totale dei monomeri impiegati. Questo processo è caratterizzato da due stadi (sintesi del macromonomero, seguita da una reazione del macromonomero con il monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua) e porta all'ottenimento di particelle di polimero caratterizzate da una bassa percentuale di monomero contenente funzionalità idrofile.

Pochissimi documenti tecnici sono stati pubblicati sull'argomento della copolimerizzazione in dispersione senza l'utilizzo di tali macromonomeri, come, per esempio, Kun Cao ed altri, *Macromol. Symp.* 150, 2000, p. 195-200), che descrivono la sintesi di particelle di copolimero sferiche monodisperse di dimensioni comprese tra 1 e 5  $\mu\text{m}$  tramite copolimerizzazione in dispersione, senza l'utilizzo di macromonomeri, del metilmetacrilato come monomero principale con un comonomero di acido acrilico avente differenti gruppi funzionali. La viscosità della miscela nel mezzo di reazione è minore di 5 cps. (misurata a 40°C con un viscosimetro Brookfield). L'aggiunta di un comonomero idrofilo causa una diminuzione della stabilità ed una ridotta flessibilità delle condizioni di polimerizzazione. Inoltre, la ripartizione dei gruppi funzionali chimicamente ancorati alla superficie delle particelle del copolimero è poco controllata e ciò può rappresentare una debolezza fatale per l'applicazione della polimerizzazione in dispersione, senza l'utilizzo di macromonomeri, per ottenere un copolimero che includa un quantitativo significativo di un monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile.

*RA*

11 OTT. 2002

SV 2002 A 000051

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

In ogni caso, la polimerizzazione in dispersione non è mai stata riferita come applicabile a copolimeri contenenti un significativo quantitativo di monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile. Questo è probabilmente dovuto alla complessa natura della ripartizione del comonomero che ha differenti solubilità fra la fase costituita dalle particelle di monomero rigonfiato e quella costituita dal solvente.

### RIASSUNTO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle comprendente la fase di provvedere una miscela di reazione comprendente un mezzo di reazione, uno stabilizzatore di polimerizzazione, un monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua ed un monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile, caratterizzato dal fatto che tale miscela di reazione ha un valore di viscosità di almeno 10 cps misurato a 40°C.

La reazione di polimerizzazione viene preferibilmente condotta ad una temperatura inferiore ai 100°C e viene attivata da un catalizzatore di polimerizzazione. La dispersione di copolimero a forma di particelle ottenuta comprende particelle di copolimero aventi una dimensione di diametro medio nell'intervallo dei micron ed assenza di difetti, come coaguli od agglomerati.

La presente invenzione fornisce anche una dispersione di copolimero a forma di particelle ottenuta tramite il processo descritto precedentemente ed un materiale fotografico comprendente un supporto ed almeno uno strato contenente un copolimero a forma di particelle ottenuto tramite il processo descritto precedentemente. Il materiale fotografico presenta migliorate caratteristiche fisiche ed ottiche.

11 OTT. 2002<sup>9</sup>  
SV 2002 A 000051

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

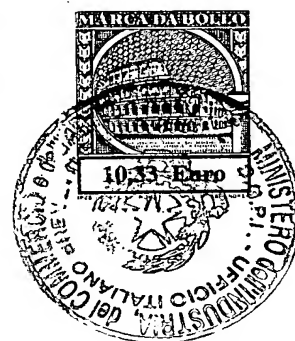
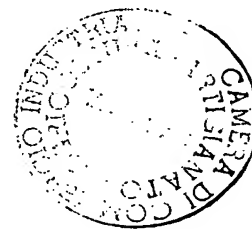
*Anna Rosa Gambino*

### DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle comprendente la fase di provvedere una miscela di reazione comprendente un mezzo di reazione, uno stabilizzatore di polimerizzazione, un monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua ed un monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile, dove tale miscela di reazione ha un valore di viscosità di almeno 10 cps misurato a 40°C.

Mezzi di reazione adatti usati nella presente invenzione includono una miscela di acqua e di alcool alifatici aventi da 1 a 5 atomi di carbonio, così come, per esempio, metanolo, etanolo, propanolo, isopropanolo, butanolo e pentanolo. La scelta del mezzo di reazione più adatto dipende dalle proprietà di solubilità dei monomeri usati per la preparazione dei copolimeri a forma di particelle. Idonei mezzi di reazione preferiti sono le miscele acqua/alcool in un rapporto in peso preferibilmente compreso tra 1:1 e 3:1, più preferibilmente compreso tra 1:1 e 2:1. Alcoli utilizzabili sono tutti quelli solubili in acqua in un rapporto in peso compreso tra 1:1 e 3:1.

Esempi di stabilizzatori di polimerizzazione usati nella presente invenzione includono tutti quelli noti nell'arte, come, per esempio, homopolimeri or copolimeri di monomeri contenenti atomi di azoto od anelli eterociclici aventi un numero di peso molecolare medio di almeno 10.000. Specifici esempi di monomeri sono, per esempio, vinilpiridina, vinilpirrolidone, N-vinilimidazolo, etileneimmina. Altri stabilizzatori di polimerizzazioni utili sono, per esempio, polivinilalcol, gelatina ottenuta tramite trattamento acido o gelatina ottenuta tramite trattamento basico. In particolare, è stato trovato che



*AS*

12 OTT. 2002

SV 2002 A 000051

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

la gelatina ottenuta tramite trattamento acido o la gelatina ottenuta tramite trattamento basico possono venire efficientemente utilizzate come stabilizzatori di polimerizzazione nel processo descritto nella presente invenzione.

Monomeri etilenicamente insaturi insolubili in acqua idonei ad essere utilizzati nella presente invenzione come componenti del copolimero sono monomeri aventi una solubilità minore di 10 grammi per 100 litri di acqua, preferibilmente minore di 6 grammi per 100 litri di acqua. Utili monomeri etilenicamente insaturi insolubili in acqua sono, per esempio, gli esteri dell'acido acrilico o metacrilico, come, per esempio, metilacrilato, etilacrilato, n-propilacrilato, isopropilacrilato, n-butilacrilato, isobutilacrilato, sec-butilacrilato, amilacrilato, esilacrilato, octilacrilato, 2-fenossietilacrilato, 2-cloroetilacrilato, 2-acetossietilacrilato, benzilacrilato, cicloesilacrilato, fenilacrilato, 2-metossietilacrilato, metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-propilmetacrilato, isopropilmetacrilato, n-butilmetacrilato, sec-butilmetacrilato, tert-butilmetacrilato, amilmetacrilato, esilmetacrilato, cicloesilmetacrilato, benzilmetacrilato, octilmetacrilato, fenilmetacrilato, naftilmetacrilato, cresilmetacrilato, 2-metossietilmetacrilato, 2-butossietilmetacrilato, laurilmetacrilato, 2-etilesilmetacrilato, nonilacrilato, e simili. I monomeri etilenicamente insaturi insolubili in acqua preferibilmente utilizzati nella presente invenzione sono il metilacrilato, il metilmetacrilato, l'etilacrilato, l'etilmetacrilato, il butilmetacrilato o il butilacrilato.

Monomeri etilenicamente insaturi contenenti funzionalità idrofile idonei ad essere utilizzati nella presente invenzione come componenti del copolimero sono monomeri aventi una solubilità maggiore di 10 grammi per



OTT. 2002

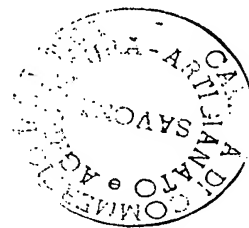
11

SV 2002 A 000051

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

*Anna Rosa Gambino*

100 litri di acqua. Utili monomeri etilenicamente insaturi contenenti funzionalità idrofile sono, per esempio, l'acido acrilico, l'acido metacrilico, l'acido etacrilico, l'idrossietilmetacrilato, l'idrossietilacrilato; il 4-idrossibutylmetacrilato, l'acido itaconico, l'acido maleico e l'acido fumarico; i monalchilitaconati, come, ad esempio, il monometilitaconato, il monoetilacatonato o il monobutylitaconato; i monoalchilmaleati, come, ad esempio, il monometilmaleato o il monobutilmaleato; l'acido citraconico; gli acidi stirencarbossilici, l'amminometilstirene e l'acido stirensolfonico; il metacrilossietiltrimetil ammonio cloruro, l'acrilossietiltrimetil ammonio cloruro, il metacrilossietildimetilbenzil ammonio cloruro, il dimetilamminoetilmetacrilato, il dimetilamminoetilacrilato e simili. Monomeri etilenicamente insaturi contenenti funzionalità idrofile preferibilmente usati nella presente invenzione sono l'acido acrilico, l'acido metacrilico, l'acido etacrilico, l'idrossietilmetacrilato, l'idrossietilacrilato, il dimetilamminoetilmetacrilato o il dimetilammino etilacrilato.



*RA*

La miscela di reazione utile nel processo della presente invenzione, comprendente i sopracitati mezzo di reazione, stabilizzatore di polimerizzazione, monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua e monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile, ha un valore di viscosità di almeno 10 cps, preferibilmente di almeno 25 cps. misurato a 40°C da un viscosimetro Brookfield.

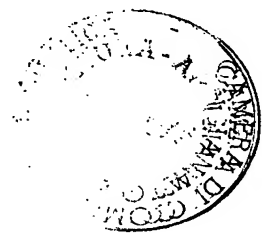
Solitamente, le concentrazioni dei reagenti sono scelte in base alla dimensione media desiderata delle particelle. Come regola generale, una maggiore concentrazione di monomero determina la produzione di particelle più grandi. Un tecnico esperto del ramo può scegliere opportunamente il

OTT. 2002 12

SV 2002 A 0000051

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

*Anna Rosa Gambino*



giusto equilibrio di questi componenti della reazione per ottenere l'intervallo desiderato di dimensioni di particelle e di distribuzione delle dimensioni delle particelle. Sia il monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua che il monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile vengono aggiunti in una concentrazione adeguata rispetto al contenuto totale della miscela, generalmente ad una concentrazione minore del 30% in peso, preferibilmente minore del 15% in peso, più preferibilmente nell'intervallo fra l'1% ed il 10% in peso, rispetto al contenuto totale della miscela.

La reazione di polimerizzazione viene preferibilmente attivata dall'aggiunta di un catalizzatore di polimerizzazione, e condotta ad una temperatura minore di 100°C per il periodo di tempo necessario per il completamento della polimerizzazione.

*Dr. Anna Rosa Gambino*

Catalizzatori di polimerizzazione adatti sono scelti, per esempio, fra il gruppo del tipo a radicali liberi, come, ad esempio, il benzoin perossido, il lauril perossido e il cumene idroperossido, o del tipo azoico come, ad esempio, il 2,2'-azobisisobutirronitrile o il 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrile).

La temperatura di reazione è preferibilmente mantenuta fra 50°C e 100°C, più preferibilmente fra 60°C e 90°C. Ancora più preferibilmente, la miscela è mantenuta ad una temperatura di riflusso della miscela di reazione.

Il tempo di reazione è preferibilmente compreso nell'intervallo fra 1 e 10 ore, più preferibilmente fra 2 e 5 ore.

Alla fine della reazione di polimerizzazione, nella miscela di reazione si ottiene una dispersione di un copolimero a forma di particelle. La risultante dispersione di copolimero a forma di particelle comprende particelle di copolimero che mostrano una dimensione di diametro medio nell'intervallo dei

La dispersione di copolimero a forma di particelle ottenuta col processo della presente invenzione può essere usata per un numero di applicazioni, come, per esempio, per incapsulare agenti bioattivi, come antigeni, sostanze medicinali e DNA per vaccinazioni e terapia a base di geni, per incapsulare agenti coloranti, così come coloranti e/o pigmenti, per proteggere e marchiare prodotti, come descritto, ad esempio, nei brevetti americani n. 6.455.157 e 6.432.715, per l'eliminazione dell'acqua dai fanghi, come descritto, ad esempio, nei brevetti americani n. 6.413.433 e 6.083.404, per incapsulare gas per preparare composizioni di agenti di contrasto nel

11 OTT. 2002 14

SV 2002 A 000051

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



campo delle immagini radiografiche e degli ultrasuoni, come descritto, per esempio, nel brevetto americano 6.054.118. Gli agenti ausiliari precedentemente descritti vengono incapsulati nel copolimero a forma di particelle aggiungendo gli agenti ausiliari nella miscela di reazione precedentemente descritta prima dell'inizio della reazione di polimerizzazione. Una di queste applicazioni preferita si riferisce all'uso come agenti mattanti solubili in elementi fotografici. Gli agenti mattanti vengono generalmente incorporati nello strato più esterno del materiale fotografico. Essi possono venire incorporati, per esempio, nello strato protettivo la superficie steso sugli strati di emulsione agli alogenuri d'argento, o nello strato steso sul retro del supporto, dalla parte opposta a quella contenente gli strati sensibili alla luce, o da entrambi la parti. In ogni caso, è preferito incorporare gli agenti mattanti nello strato protettivo più esterno.

La dispersione di copolimero a forma di particelle ottenuta col processo della presente invenzione può essere direttamente dispersa nella composizione di stesa di uno strato fotografico senza la necessità di ulteriori trattamenti, come purificazione, filtrazione, separazione e redispersione del copolimero, e simili, come precedentemente riportato nei processi descritti nell'arte. Il copolimero a forma di particelle viene incorporato nello strato fotografico preferibilmente ad una copertura da 50 a 600 mg/m<sup>2</sup>, più preferibilmente da 150 a 400 mg/m<sup>2</sup>.

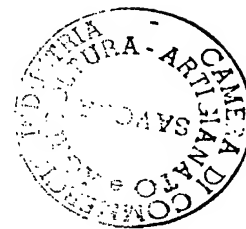
Materiali fotografici comprendenti il copolimero a forma di particelle ottenuto col processo della presente invenzione generalmente comprendono almeno uno strato sensibile alla luce, così come uno strato di emulsione agli alogenuri d'argento, steso su almeno un lato di un supporto. Questo strato



11 OTT. 2002 15

SV 2002 A 000051

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



può essere sensibilizzato con un sensibilizzatore a colorante ad un particolare intervallo di lunghezze d'onda. Altri strati sensibili alla luce possono essere sensibilizzati a differenti intervalli di lunghezze d'onda. Gli strati sensibili alla luce possono contenere od avere li associati composti formatori di colore o copulanti. Per esempio, un'emulsione sensibile alla luce rossa dovrebbe generalmente avere associato un copulante cian, un'emulsione sensibile alla luce verde dovrebbe generalmente avere associato un copulante magenta, e un'emulsione sensibile alla luce blu dovrebbe generalmente avere associato un copulante giallo. Nell'elemento fotografico possono essere presenti altri strati ed additivi, come composizioni antistatiche, sottostrati, tensioattivi, coloranti filtro, strati intermedi, strati protettivi, strati anti-alonici, strati barriera, composti inibitori di sviluppo.

Materiali fotografici specifici comprendenti il copolimero a forma di particelle ottenuto col processo della presente invenzione sono materiali fotografici a colori sensibili alla luce, come film negativi a colori, film reversibili a colori, carte a colori, così come materiali fotografici bianco e nero sensibili alla luce, come materiali a raggi X sensibili alla luce, materiali litografici sensibili alla luce, carte da stampa fotografica in bianco e nero, film negativi in bianco e nero. Una descrizione dettagliata degli elementi fotografici e dei vari strati ed additivi può essere trovata in Research Disclosure 17643 Dicembre 1978, 18431 Agosto 1979, 18716 Novembre 1979, 22534 Gennaio 1983, e 308119 Dicembre 1989.

L'uso di copolimeri a forma di particelle ottenuti col processo della presente invenzione come agenti mattanti solubili permette di ottenere , dopo

11 OTT.2002

SV 2002 A 000051

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino*leone* *Enrico*

trattamento e rimozione delle particelle, un film negativo con una superficie omogenea e con migliorate proprietà ottiche e fisiche.

La presente invenzione viene ora ulteriormente illustrata con riferimento ai seguenti esempi.

### ESEMPI

#### Esempio 1

Campione 1 (invenzione). In un reattore di vetro della capacità di 1 litro (un pallone a fondo piatto separabile provvisto di agitatore, termometro e condensatore) sono stati caricati 396 ml di acqua deionizzata, 198 g di alcool etilico e 28 g di PVP<sup>R</sup> K90 (un polivinilpirrolidone disponibile da I.S.P. Technologies, Wayne, N.J.). La miscela è stata agitata alla temperatura di riflusso di 81°C per 20 minuti. Successivamente, sono stati aggiunti 19 g di etilmetacrilato e 15 g di acido metacrilico (il rapporto peso/peso etilmetacrilato:acido metacrilico era 56:44) per permettere alla miscela di raggiungere una viscosità di 38 cps, misurata con un viscosimetro Brookfield a 40°C. Infine, sono stati aggiunti 1.6 g di 2,2'-azobissobutirronitrile e la soluzione è stata scaldata a riflusso per 5 ore. Il diametro medio ed il coefficiente di deviazione del copolimero a forma di particelle sono stati misurati con un metodo basato su una diffrazione laser utilizzando uno strumento del tipo Malver Mastersizer X SB.20. Le particelle prodotte avevano un diametro medio di 2 µm (coefficiente di deviazione standard 0,89), con una conversione del 98% (etilmetacrilato residuo 0,05%, acido metacrilico residuo 0,05%). La dispersione di copolimero in forma di particelle ottenuta non mostrava coaguli o agglomerati.

*RD*

11 OTT. 2002<sup>17</sup>

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

sv 2002 A 000051

Campione 2 (invenzione). Come campione 1, tranne che sono stati utilizzati 108 g di una gelatina ottenuta mediante trattamento acido (punto isoelettrico 6,7) al posto del PVP<sup>R</sup> K90 per permettere alla miscela di avere una viscosità di 38 cps a 40°C. Le particelle prodotte avevano un diametro medio di 2 µm (coefficiente di deviazione standard 0,90), con una conversione del 98% (etilmetacrilato residuo 0,05%, acido metacrilico residuo 0,04%). La dispersione di copolimero in forma di particelle ottenuta non mostrava coaguli o agglomerati.

Campione 3 (invenzione). Come campione 1, tranne che sono stati utilizzati 88 g di una gelatina ottenuta mediante trattamento basico (punto isoelettrico 5,0) al posto del PVP<sup>R</sup> K90 per permettere alla miscela di avere una viscosità di 42 cps a 40°C. Le particelle prodotte avevano un diametro medio di 2 µm (coefficiente di deviazione standard 0,89), con una conversione del 98% (etilmetacrilato residuo 0,05%, acido metacrilico residuo 0,04%). La dispersione di copolimero in forma di particelle ottenuta non mostrava coaguli o agglomerati.

Campione 4 (invenzione). Come campione 2, tranne che sono stati utilizzati 15 g di dimetilamminoetilmetacrilato al posto dell'acido metacrilico (il rapporto etilmetacrilato: dimetilamminoetilmetacrilato in peso era 56:44, il rapporto molare era 64:36) per permettere alla miscela di avere una viscosità di 38 cps a 40°C. Le particelle prodotte avevano un diametro medio di 3 µm (coefficiente di deviazione standard 1,12), con una conversione del 99% (etilmetacrilato residuo 0,05%, dimetilamminoetilmetacrilato residuo assente). La dispersione di copolimero in forma di particelle ottenuta non mostrava coaguli o agglomerati.



*Handwritten signature or initials.*

11 OTT.2002

18

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

SV 2002 A 000051



Campione 5 (invenzione). Come campione 2, tranne che sono stati utilizzati 15 g idrossietilmetacrilato al posto dell'acido metacrilico (il rapporto etilmetacrilato:idrossietilmetacrilato in peso era 56:44, il rapporto molare era 60:40) per permettere alla miscela di avere una viscosità di 38 cps a 40°C. Le particelle prodotte avevano un diametro medio di 3 µm (coefficiente di deviazione standard 1,07), con una conversione del 99% (etilmetacrilato residuo 0,07%, idrossietilmetacrilato residuo 0,06%). La dispersione di copolimero in forma di particelle ottenuta non mostrava coaguli o agglomerati.

Campione 6 (invenzione). Come campione 1, tranne che sono stati utilizzati 89 g di una gelatina ottenuta mediante trattamento acido (punto isoelettrico 6,7) al posto del PVP<sup>R</sup> K90 per permettere alla miscela di avere una viscosità di 25 cps a 40°C. Le particelle prodotte avevano un diametro medio di 3,8 µm (coefficiente di deviazione standard 1,03), con una conversione del 98% (etilmetacrilato residuo 0,05%, acido metacrilico residuo 0,04%). La dispersione di copolimero in forma di particelle ottenuta non mostrava coaguli o agglomerati.

Campione 7 (invenzione). Come campione 1, tranne che sono stati utilizzati 75 g di una gelatina ottenuta mediante trattamento acido (punto isoelettrico 6,7) al posto del PVP<sup>R</sup> K90 per permettere alla miscela di avere una viscosità di 15 cps a 40°C. Le particelle prodotte avevano un diametro medio di 4,7 µm (coefficiente di deviazione standard 1,04), con una conversione del 98% (etilmetacrilato residuo 0,05%, acido metacrilico residuo 0,04%). La dispersione di copolimero in forma di particelle ottenuta non mostrava coaguli o agglomerati.

Campione 8 (confronto). Come campione 1, tranne che sono stati utilizzati 10 g di PVP<sup>R</sup> K90 per permettere alla miscela di avere una viscosità di 7 cps a 40°C. Non è stato formato nessun copolimero utile a forma di particelle poichè tutto il polimero si è agglomerato in forma di massa solida.

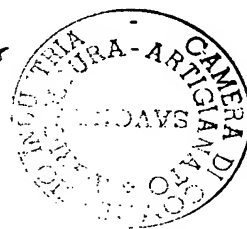
Campione 9 (confronto). Come campione 1, tranne che sono stati utilizzati 55 g di una gelatina ottenuta mediante trattamento acido (punto isoelettrico 6,7) al posto del PVP<sup>R</sup> K90 per permettere alla miscela di avere una viscosità di 7 cps a 40°C. Non è stato formato nessun copolimero utile a forma di particelle poiché tutto il polimero si è agglomerato in forma di massa solida.

Risultati e dati sperimentali sono riassunti in Tabella 1.

SV 2002 A 000051

11 OTT. 2002

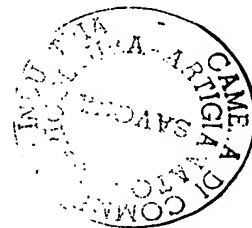
IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



SV 2002 A 000051

Tabella 1

11 OTT. 2002



	Stabilizzatore di polimerizzazione	Monomero insolubile	Monomero idrofilo	Viscosità a 40°C (cps)	Diametro medio (µm)	Difetti
Campione 1 (invenzione)	PVP <sup>R</sup> K90	etil- metacrilato	acido metacrilico	38	2	NO
Campione 2 (invenzione)	gelatina acida	etil- metacrilato	acido metacrilico	38	2	NO
Campione 3 (invenzione)	gelatina basica	etil- metacrilato	acido metacrilico	42	2	NO
Campione 4 (invenzione)	gelatina acida	etil- metacrilato	dimetilammino etilmetacrilato	38	3	NO
Campione 5 (invenzione)	gelatina acida	etil- metacrilato	idrossietil metacrilato	38	3	NO
Campione 6 (invenzione)	gelatina acida	etil- metacrilato	acido metacrilico	25	3.8	NO
Campione 7 (invenzione)	gelatina acida	etil- metacrilato	acido metacrilico	15	4.7	NO
Campione 8 (confronto)	PVP <sup>R</sup> K90	etil- metacrilato	acido metacrilico	7	solido	SI
Campione 9 (confronto)	gelatina acida	etil- metacrilato	acido metacrilico	7	solido	SI

*RA*

SV 2002 A 000051

11 OTT. 2002

La Tabella 1 mostra che il processo per preparare i campioni dell'invenzione da 1 a 3, aventi la stessa formulazione ma diverso stabilizzatore di polimerizzazione, hanno dato tutti buoni risultati (qualunque fosse stato lo stabilizzatore di polimerizzazione utilizzato), in termini di dimensioni di diametro medio delle particelle prodotte e di assenza di difetti, come coaguli od agglomerati. Anche i campioni dell'invenzione 4 e 5, ottenuti usando differenti monomeri idrofili in mezzi di reazione aventi la stessa viscosità del campione 2, presentavano buoni risultati. Anche i campioni dell'invenzione 6 e 7, ottenuti reagendo gli stessi composti del campione 2 in mezzi di reazione aventi viscosità minori di quella misurata per il campione 2 (ma ancora maggiori di 10 cps quando misurate a 40°C), mostrarono buoni risultati, in termini di dimensioni di diametro medio delle particelle prodotte e di assenza di difetti. Al contrario, il processo per preparare i campioni di confronto 8 e 9, ottenuti reagendo gli stessi composti dei campioni, rispettivamente 1 e 2, in mezzi di reazione aventi viscosità minori di 10 cps quando misurate a 40°C, non produsse utili particelle di copolimeri, poiché tutto il copolimero si è agglomerato in forma di massa solida.

#### Esempio 2.

Film 1 (confronto). E' stato steso un film fotografico agli alogenuri d'argento consistente di un supporto di triacetato di cellulosa, uno strato di emulsione agli alogenuri d'argento sensibile alla luce rossa comprendente un copulante formatore di colorante cian, uno strato di emulsione agli alogenuri d'argento sensibile alla luce verde comprendente un copulante formatore di colorante magenta, uno strato di emulsione agli alogenuri d'argento sensibile alla luce blu comprendente un copulante formatore di colorante giallo ed uno



*Handwritten signature or initials.*

strato protettivo esterno di gelatina comprendente, come agenti mattanti, la dispersione di copolimero a forma di particelle preparata dal processo di polimerizzazione in due stadi descritta nella domanda di brevetto europeo n. 370.405.

Film 2 (invenzione) è stato preparato come il film 1, ma lo strato protettivo esterno di gelatina comprendeva, come agente mattante, la dispersione di copolimero a forma di particelle preparata secondo il processo della presente invenzione.

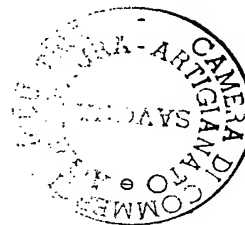
I due film sono stati esposti ad una sorgente di luce bianca avente una temperatura colore di 5.500°K. Tutti i campioni esposti vennero sviluppati con un processo di trattamento standard C41 processing, come descritto in British Journal of Photography, 12 luglio 1974, pagine 597-598.

Il film 2 dell'invenzione mostrò migliori proprietà fisiche ed ottiche. Più in particolare, il film 2 dell'invenzione mostrò migliore omogeneità, minore grana, migliore potere risolutivo, e migliore lucidità e scivolosità.

SV 2002 A 000051

11 OTT. 2002

SEGRETERIA GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino





SV 2002 A 0000511

11 OTT. 2002

## SINTESI DI UN COPOLIMERO IN FORMA DI PARTICELLE

## CONTENENTE FUNZIONALITÀ IDROFILE

## RIVENDICAZIONI

1. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle comprendente la fase di provvedere una miscela di reazione comprendente un mezzo di reazione, uno stabilizzatore di polimerizzazione, un monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua ed un monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile, caratterizzato dal fatto che tale miscela di reazione ha un valore di viscosità di almeno 10 cps misurato a 40°C.
2. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle secondo la rivendicazione 1, dove tale miscela di reazione ha una viscosità di almeno 25 cps misurata a 40°C.
3. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle secondo la rivendicazione 1, dove tale miscela di reazione è una miscela di acqua ed almeno un alcool alifatico avente da 1 a 5 atomi di carbonio.
4. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle secondo la rivendicazione 1, dove tale miscela di reazione è una miscela acqua/alcool in un rapporto in peso da 1:1 a 3:1.
5. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle secondo la rivendicazione 1, dove lo stabilizzatore di polimerizzazione è scelto fra il gruppo consistente in polivinilpiridina, poli-N-vinilimidazolo, polietileneimina, polivinilpirrolidone, polivinilalcol, gelatina ottenuta tramite trattamento acido e gelatina ottenuta tramite trattamento basico.

Dr.ssa Anna Rosa Cambino



RA

SV 2002 A 000051

11 OTT. 2002

UFFICIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

6. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle secondo la rivendicazione 1, dove lo stabilizzatore di polimerizzazione è scelto fra il gruppo consistente in gelatina ottenuta tramite trattamento acido e gelatina ottenuta tramite trattamento basico.

7. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle secondo la rivendicazione 1, dove il monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua è scelto fra il gruppo consistente in derivati dell'acido acrilico e dell'acido metacrilico.

8. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle secondo la rivendicazione 1, dove il monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua è scelto fra il gruppo consistente in metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, butilmetacrilato e butilacrilato.

9. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle secondo la rivendicazione 1, dove il monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile è scelto fra il gruppo consistente in acido acrilico, acido metacrilico, acido etacrilico, idrossietilmetacrilato, idrossietilacrilato, 4-idrossibutilmetacrilato, acido itaconico, acido maleico, acido fumarico, monoalchil-itaconati, monoalchilmaleati, acido citraconico; acidi stirencarbossilici, amminometilstirene, acido stirensolfonico; metacrilossietiltrimetil ammonio cloruro, acrilossietiltrimetil ammonio cloruro, metacrilossietildimetilbenzil ammonio cloruro, dimetilamminoetilmetacrilato e dimetilamminoetilacrilato.

10. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle secondo la rivendicazione 1, dove il monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile è scelto fra il gruppo consistente in acido acrilico, acido



SV 2002 A 000051

11 OTT. 2002

metacrilico, acido etacrilico, idrossietilmetacrilato, idrossietilacrilato, dimetilamminoetilmetacrilato o dimetilammino etilacrilato.

11. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle comprendente i passaggi di (a) disperdere uno stabilizzatore di polimerizzazione in un mezzo di reazione, (b) scaldare la miscela di reazione ad una temperatura nell'intervallo fra 60° e 90°C, (c) aggiungere alla miscela di reazione un monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua ed un monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile, (d) aggiungere alla miscela di reazione un catalizzatore di polimerizzazione, e (e) mantenere la miscela di reazione ad una temperatura di riflusso fino al completamento della polimerizzazione, caratterizzato dal fatto che tale miscela di reazione ha un valore di viscosità di almeno 10 cps misurato a 40°C.

12. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle secondo la rivendicazione 11, dove il catalizzatore di polimerizzazione è scelto fra il gruppo consistente in iniziatori del tipo azoico ed iniziatori del tipo perossido.

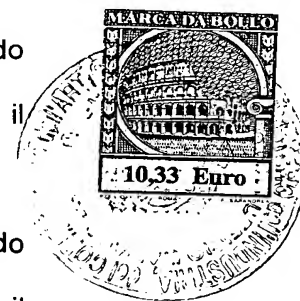
13. Un processo per sintetizzare un copolimero in forma di particelle secondo la rivendicazione 11, dove il catalizzatore di polimerizzazione è scelto fra il gruppo consistente in 2,2'-azobisisobutirronitrile, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrile), benzoin perossido e lauril perossido.

14. Una dispersione di un copolimero a forma di particelle comprendente un copolimero a forma di particelle di un monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua e di un monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile ed uno stabilizzatore di polimerizzazione disperso in una miscela di acqua e di almeno un alcool alifatico avente da 1 a 5 atomi di

AGENZIA GENERALI  
Dell'Assicurazione  
Firenze



11



11 OTT. 2002

carbonio, tale dispersione di copolimero a forma di particelle essendo preparata con il processo secondo le rivendicazioni da 1 a 13.

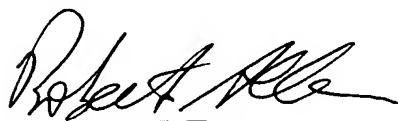
15. La dispersione di copolimero a forma di particelle secondo la rivendicazione 14, dove il diametro medio di tale copolimero a forma di particelle è nell'intervallo da 0,5 a 8  $\mu\text{m}$ .

16. Una composizione di microparticelle comprendente un copolimero a forma di particelle ed un agente ausiliario, dove il copolimero a forma di particelle comprende un monomero etilenicamente insaturo insolubile in acqua ed un monomero etilenicamente insaturo contenente funzionalità idrofile preparato con il processo secondo le rivendicazioni da 1 a 13, e dove l'agente ausiliario viene incapsulato nel copolimero ed è scelto fra il gruppo consistente in agenti bioattivi, coloranti, pigmenti e gas.

17. Un materiale fotografico comprendente un supporto avente steso su di esso almeno uno strato di emulsione agli alogenuri d'argento sensibile alla luce rossa comprendente un copulante formatore di colorante cian, almeno uno strato di emulsione agli alogenuri d'argento sensibile alla luce verde comprendente un copulante formatore di colorante magenta, almeno uno strato di emulsione agli alogenuri d'argento sensibile alla luce blu comprendente un copulante formatore di colorante giallo ed uno strato protettivo esterno di gelatina comprendente il copolimero a forma di particelle preparato con il processo secondo le rivendicazioni da 1 a 13.

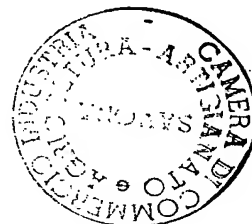
Ferrania (Savona), 10 ottobre, 2002

FERRANIA S.p.A.



Dr. Roberto Allaix

IL SEGRETARIO GENERALE  
Dr.ssa Anna Rita Bombino  
*Anna Rita Bombino*





**TRANSLATION OF THE ITALIAN CERTIFICATE OF COPY  
AUTHENTICATION**

**MINISTRY OF THE MANUFACTURING ACTIVITY  
General Directorate for the Productive Development and the  
Competitiveness  
Patent and Trademark Italian Office  
Office G2**  
-----

Authentication of the copy of the documents pertinent to the Patent  
Application for industrial invention S.N. SV2002A000051.

It is declared that the enclosed copy is a true  
copy of the original documents filed with the above  
identified Patent Application, the data of which  
result from the enclosed Filing Receipt.

Rome, 16 Sept. 2003

Signed by Director

To THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
ITALIAN PATENT AND TRADEMARK OFFICE - ROME  
PATENT APPLICATION FOR INDUSTRIAL INVENTION

FORM A

A. APPLICANT(S)

1) Name [FERRANIA S.p.A.] Style [SP]  
Residence [viale della Libertà, 57 - FERRANIA (Savona)] Fiscal Code [01234200093]  
2) Name [ ]  
Residence [ ] Fiscal Code [ ]

B. APPLICANT's REPRESENTATIVE BEFORE C.P.O.

Surname Name [Dr. Roberto Allaix] Fiscal Code [ ]  
Office Name [c/o FERRANIA S.p.A. - Intellectual Property Department]  
Address [viale della Libertà] no. [57] city [CAIRO M.TTE/FERRANIA] p.c. [17014] prov [SV]

C. DOMICILE OF CHOICE

[see above]

Address [ ] no. [ ] city [ ] p.c. [ ] prov [ ]

D. TITLE

proposed class (sect./cl./sub-cl.) [G03C] group/subgroup [ ]

[Synthesis of a particulate copolymer containing hydrophilic functionality]

ANTICIPATED PUBLIC AVAILABILITY: YES [ ] NO [X]

PETITION DATE [ ]/[ ]/[ ] NO: [ ]

E. DESIGNATED INVENTORS

1) [FRANCESCHINI Paola] 3) [ ]  
2) [ ] 4) [ ]

F. PRIORITY

	Country or organization	Priority Type	Appln. Number	Filing Date	Encl. Y/R	RESERVE RESOLUTION Date	Petition no.
1.	[ ]	[ ]	[ ]	[ ]/[ ]/[ ]	[ ]	[ ]/[ ]/[ ]/[ ]	[ ]
2.	[ ]	[ ]	[ ]	[ ]/[ ]/[ ]	[ ]	[ ]/[ ]/[ ]/[ ]	[ ]

G. MICRO-ORGANISM CULTURE COLLECTING CENTER, name [ ]

H. SPECIFIC NOTES

ENCLOSED DOCUMENTATION

Ex.		RESERVE RESOLUTION Date	Petition no.
Doc. 1[2] [PROV][X] pg. no.[26]	abstract with main drawing, description and claims (comp. 1 ex.)	[ ]/[ ]/[ ]/[ ]	[ ]
Doc. 2[ ] [PROV] [ ] tables no.[ ]	drawing (required if cited in disclosure: compulsory 1 ex.	[ ]/[ ]/[ ]/[ ]	[ ]
Doc. 3[0] [ RES ] [ ]	power of attorney, power or reference to general power	[ ]/[ ]/[ ]/[ ]	[ ]
Doc. 4[1] [ RES ] [X]	inventor designation	[ ]/[ ]/[ ]/[ ]	[ ]
Doc. 5[0] [ RES ] [ ]	priority document with Italian translation	[ ]/[ ]/[ ]/[ ]	[ ]
Doc. 6[0] [ RES ] [ ]	authorization or assignment	[ ]/[ ]/[ ]/[ ]	[ ]
Doc. 7[0] [ RES ] [ ]	applicant's complete name	[ ]/[ ]/[ ]/[ ]	[ ]

8. Receipt of payment of Euro [two hundred ninety one/eighty for three years] mandatory

FILLED UP ON 10 / 10 / 2002 APPLICANT's SIGNATURE [Signed by Dr. Roberto Allaix]

CON'T YES/NO [NO] [ ] Ferrania S.p.A.

PRESENT DEED TRUE COPY REQUEST YES/NO [YES]

PROVINCIAL OFFICE OF IND., COMM., HAND. OF [SAVONA] Code [09]

FILING RECEIPT APPLICATION S.N. [SV2002A000051] Reg. A

The year [two thousand two], the [eleven] day, of the month of [October]

the above mentioned Applicant/s has/have submitted to me the present application consisting of [00] additional sheets for the grant of the above mentioned patent.

NOTES OF OFFICER [NONE]

Signed by the Filing Person

Stamp of the Office

Signed by the Officer

## ABSTRACT OF THE DISCLOSURE WITH MAIN DRAWING

APPLICATION S.N. [ SV2002A000051 ] REG. A

PATENT [ ]

FILING DATE [11]/[10]/[2002]

GRANTING DATE [ ]/[ ]/[ ]

## A. APPLICANT(S)

Name [ FERRANIA S.p.A. ]

Residence [ viale della Libertà, 57 - I-17014 CAIRO MONTENOTTE/FERRANIA (Savona) ]

## D. TITLE

[ Synthesis of a particulate copolymer containing hydrophilic functionality ]

[ ]

[ ]

[ ]

proposed class (sect./cl./sub-cl.) [ G03C ] group/subgroup [ ]

## L. ABSTRACT

SV2002A000051

The present invention relates to a process for synthesizing a particulate copolymer comprising the step of providing a reaction mixture comprising a reaction medium, a polymerization stabilizer, a water-insoluble ethylenically unsaturated monomer and an ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality, characterized in that said reaction mixture has a viscosity value of at least 10 cps measured at 40°C.

The polymerization reaction is preferably conducted at a temperature lower than 100°C and activated by a polymerization catalyst. The resulting particulate copolymer dispersion comprises copolymer particles showing an average diameter size in the range of microns and absence of defects, such as coagula or agglomerates.

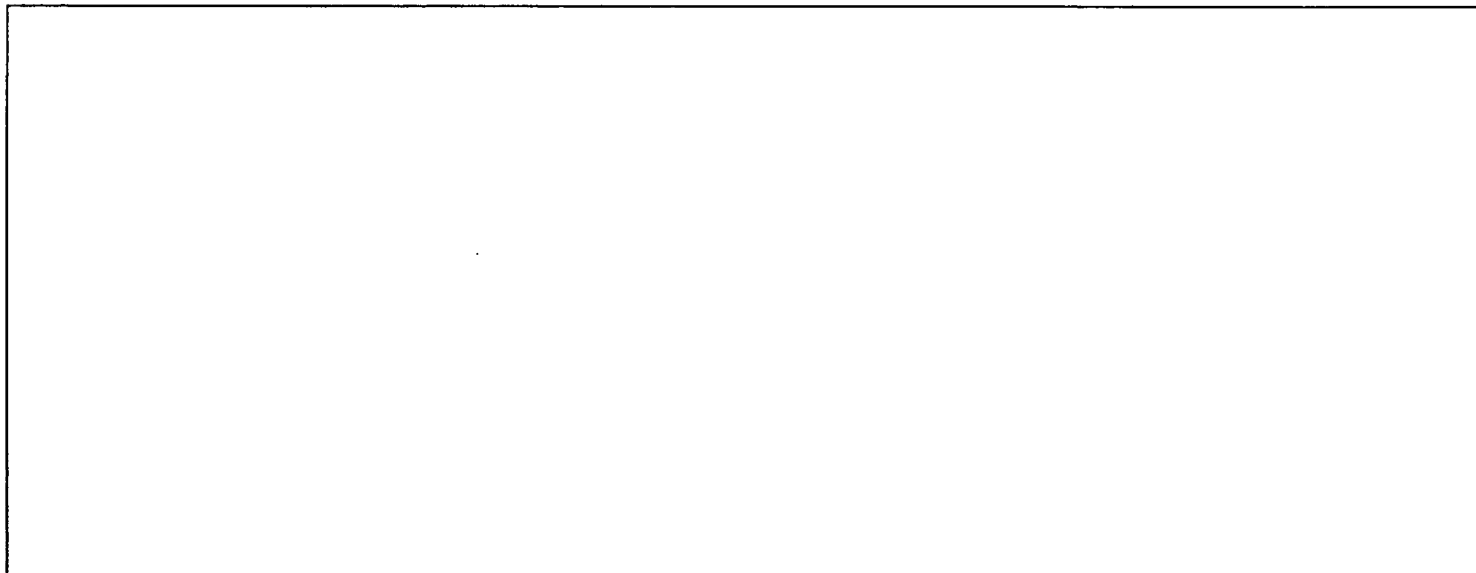
The present invention also provides a dispersion of a particulate copolymer obtained by using the process described above and a photographic material comprising a support and at least one layer containing a particulate copolymer obtained by using the process described above. The photographic material presents improved physical and optical performance.

SV2002A000051

11 OCT. 2002

GENERAL SECRETARY  
STAMP AND SIGNATURE

## M. DRAWING





## **DESCRIPTION OF INDUSTRIAL INVENTION**

in the name of FERRANIA S.p.A.

### **FIELD OF THE INVENTION**

The present invention relates to a process to synthesize a particulate copolymer containing hydrophilic functionality. More particularly, the present invention relates to a process to synthesize a particulate copolymer by reacting in a reaction medium a water insoluble ethylenically unsaturated monomer with an ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality in the presence of a polymerization stabilizer.

### **BACKGROUND OF THE ART**

Particulate copolymers, i.e., copolymers in the form of discrete particles having diameters in the range of microns, containing a significant amount of a hydrophilic monomer are well known in the art. In fact, for example, the alkali soluble matting agents used in the protective layers of a photographic material are composed by particulate copolymers which are insoluble in neutral or acidic solutions and soluble in alkaline media so they are removable during photographic processing; said particulate copolymers generally comprise a water insoluble ethylenically unsaturated monomer and an ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality, usually a carboxylic acid functionality, in such an amount to guarantee its solubility in alkali media (usually more than 20% by weight). Alkali-soluble matting agents consisting of methacrylic acid-methylmethacrylate copolymers have been described, for example, in US Patent Nos. 2,391,181; 2,992,101; 3,767,448 and 4,142,894. However, it is difficult to synthesize them by using methods known in the art.

Such matting agents are incorporated in the photographic layers in the form of discrete particles and they are prepared, for example, by a two-steps process, as disclosed in EP Patent application No. 370,405. This two-steps process requires a first step consisting in the preliminary synthesis of the copolymer by solution polymerization and its isolation from the reaction medium, and a second step consisting in the preparation of the dispersion of the copolymer in the form of discrete particles in the appropriate solvent(s). Such a two-steps process is difficult to reproduce and generally the size distribution curves of the obtained discrete particles are affected by great variability depending on many factors, such as molecular weight of the polymer used, amount of organic solvent employed, efficiency of dispersion, etc.

Suspension polymerization is an alternative way to synthesize particulate polymer in one-step process. This kind of polymerization is commonly conducted in an aqueous suspending media by suspending discrete droplets of monomer in the aqueous phase, initiating a free radical polymerization and continuing the polymerization until the suspended droplets have formed solid, spherical particles. In this process, polyaddition polymerizable monomers are added to an aqueous medium containing a particulate or polymeric suspending agent to form a discontinuous phase (oil droplet) in a continuous phase (water). The obtained mixture is subjected to shearing forces, such as agitation, homogenization and the like to reduce droplets size. After shearing is stopped and equilibrium with respect to the droplet size is reached (due to the stabilizing action of the particulate suspending agent which covers the droplets surface), the polymerization is completed and an aqueous suspension of polymer particles is formed.

When suspension polymerization is attempted with a monomer or comonomer which is partially or fully water-soluble, monomer tends to partition in the aqueous phase. In case of fully water-soluble monomers, the suspended droplets hardly ever form or, in case it happens, several undesired phenomena occur during polymerization such as, for example, precipitation of polymers in the aqueous phase (caused by dissolved monomer forming insoluble polymer which precipitates from solution), or formation of particle agglomerates (caused by the presence of soluble polymers in the aqueous phase).

EP Patent application No. 831,366 discloses that polymer particles can be easily made by suspension polymerization from monomers mixtures including greater than 20% of ethylenically unsaturated monomers containing carboxylic acid groups, when the aqueous phase contains a water-insoluble particulate stabilizer having a size less than 100 nm in an effective amount of water-soluble inorganic salt to allow formation of stable monomer droplets. Unfortunately, the dispersion of particulate copolymer obtained by this way contains a great amount of a water soluble inorganic salt, which must be eliminated before adding the dispersion into the coating composition of the photographic layer. In fact, the introduction of great quantity of salts into a photographic layer may cause serious problems of tackiness of the layer itself, so it is necessary to add a step to the entire process which loses the advantage of being a "one-step" process. Moreover, the use of suspension polymerization, even if the process is well controlled, has some disadvantages, such as, for example, insoluble polymer precipitation from solution or agglomerates generation. When the particulate copolymer is used as a photographic matting agent, said disadvantages contribute to plug the filters used in coating operation and to cause defects such as visible spots, coating streaks and the like.

Dispersion polymerization is an additional attractive way to prepare micron-size polymer particles in one-step. It is defined as the polymerization of a monomer or comonomers soluble in the reaction medium (usually an organic liquid) to get a polymer, insoluble in the reaction medium, that precipitates in form of discrete beads. The stability of the polymeric beads against coalescence and agglomeration is guaranteed by the adsorption of a polymeric stabilizer present in the organic medium on the polymer particles surface. The process can be seen as a particular kind of precipitation polymerization in which the flocculation is prevented and the particles size is controlled. At the beginning of the process, monomer, comonomers, stabilizer and initiator are in homogeneous solution in the organic medium. Initially, polymer molecules aggregate in small groups with stabilizer molecules to form stabilized particles nuclei, probably less than  $0.01\ \mu\text{m}$  in diameter. This stage is completed very rapidly (well under 1% conversion), then the polymer precipitates in form of spherical particles. Once the particles have been formed, they adsorb monomer from the organic phase. From this stage on, any radicals initiated in the diluent phase are swept up by particles before they have had time to grow more than a few monomer units. This results in an enormous decrease in the effective radical concentration in the diluent phase, suppressing both solution polymerization and formation of new particles.

The dispersion polymerization process is usually applied in the art to synthesize polymers in form of beads, composed by water-insoluble ethylenically unsaturated monomers in suitable media.

Since 80's most works have focused on monodispersity of the polymer particles by dispersion homopolymerization using homopolymer as a dispersant. Only a few articles have dealt with the synthesis of uniform copolymer particles by

using a monomer and a macromonomer, this latter being used as both comonomer and dispersant, such as, for example, K.Ishizu et al., *Makromol.Rapid Commun.*, 18, 1997, pp. 639, which disclose the pH effect on microsphere formation in the dispersion copolymerization of methylmethacrylate with vinylbenzyl-terminated poly(acrylic acid) macromonomers. Varying the pH conditions it is possible to obtain microspheres characterized by a size distribution curve of from 0.18 to 0.38  $\mu\text{m}$  with a contents of PAA macromonomer of 5% based on total monomers. This two-steps process (synthesis of the macromonomer followed by a reaction of the macromonomer with the water insoluble ethylenically unsaturated monomer) leads to polymer particles with a low content of the monomer containing hydrophilic functionality.

Very few technical documents has been published on unseeded dispersion copolymerization, such as, for example, Kun Cao et al., *Macromol. Symp.* 150, 2000, pp. 195-200 which describes the synthesis of monodisperse copolymer particles in the range of 1-5  $\mu\text{m}$  by unseeded batch dispersion copolymerization of methylmethacrylate as major monomer with acrylic acid comonomer having different functional group. The viscosity of the mixture in the reaction medium is lower than 5 cps (measured at 40°C with a Brookfield viscometer). The addition of hydrophilic comonomer causes poor stability and decreases flexibility of polymerization conditions. Moreover, the partitioning of functional group chemically anchored on the surface of the copolymer particles is poorly controlled and this may be a fatal weakness for application of unseeded batch dispersion process to obtain a copolymer including an effective amount of an ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functional group.

In any case dispersion polymerization has never been referred as applicable to copolymer containing an effective amount of ethylenically unsaturated comonomer containing hydrophilic functionality. This is probably due to the complex nature of the partitioning of the comonomer as it has different solubility between monomer-swollen particles phase and continuous phase.

### **SUMMARY OF THE INVENTION**

The present invention relates to a process for synthesizing a particulate copolymer comprising the step of providing a reaction mixture comprising a reaction medium, a polymerization stabilizer, a water-insoluble ethylenically unsaturated monomer and an ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality, characterized in that said reaction mixture has a viscosity value of at least 10 cps measured at 40°C.

The polymerization reaction is preferably conducted at a temperature lower than 100°C and activated by a polymerization catalyst. The resulting particulate copolymer dispersion comprises copolymer particles showing an average diameter size in the range of microns and absence of defects, such as coagula or agglomerates.

The present invention also provides a dispersion of a particulate copolymer obtained by using the process described above and a photographic material comprising a support and at least one layer containing a particulate copolymer obtained by using the process described above. The photographic material presents improved physical and optical performance.

### **DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

The present invention relates to a process for synthesizing a particulate copolymer comprising the step of providing a reaction mixture comprising a reaction

medium, a polymerization stabilizer, a water-insoluble ethylenically unsaturated monomer and an ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality, wherein said reaction mixture has a viscosity value of at least 10 cps measured at 40°C.

Suitable reaction media used in the present invention include a mixture of water and aliphatic alcohols having from 1 to 5 carbon atoms, such as, for example, methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol and pentanol. The choice of the most suitable reaction media depends on the solubility properties of the monomers used for the particulate copolymer preparation. Preferred suitable reaction media are water/alcohol mixtures in a weight ratio preferably of from 1:1 to 3:1, more preferably of from 1:1 to 2:1. Suitable alcohols are all those soluble in water in a weight ratio of from 1:1 to 3:1.

Examples of polymerization stabilizers used in the present invention include any of those known in the art, such as, for example, homopolymers or copolymers of monomers containing nitrogen atoms or heterocyclic rings having an average number molecular weight of at least 10,000. Specific examples of monomers are, for example, vinylpyridine, vinylpyrrolidone, N-vinylimidazole, ethyleneimine. Additional useful polymerization stabilizers are, for example, polyvinylalcohol, acid-processed gelatin or alkali-processed gelatin. In particular, it has been found that acid-processed or alkali-processed gelatin can be efficiently used as a polymerization stabilizer in the process described in the present invention.

Suitable water-insoluble ethylenically unsaturated monomers which can be used in the present invention as component of the copolymer are monomers having a solubility lower than 10g per 100 ml, preferably lower than 6g per 100ml of water. Suitable water-insoluble ethylenically unsaturated monomers are, for example,

acrylic or methacrylic acid esters, such as, for example, methylacrylate, ethylacrylate, n-propylacrylate, isopropylacrylate, n-butylacrylate, isobutylacrylate, sec-butylacrylate, amylacrylate, hexylacrylate, octylacrylate, 2-phenoxyethylacrylate, 2-chloroethylacrylate, 2-acetoxyethylacrylate, benzylacrylate, cyclohexylacrylate, phenylacrylate, 2-methoxyethylacrylate, methylmethacrylate, ethylmethacrylate, n-propylmethacrylate, isopropylmethacrylate, n-butylmethacrylate, sec-butylmethacrylate, tert-butylmethacrylate, amylmethacrylate, hexylmethacrylate, cyclohexylmethacrylate, benzylmethacrylate, octylmethacrylate, phenylmethacrylate, naphthylmethacrylate, cresylmethacrylate, 2-methoxyethylmethacrylate, 2-butoxyethylmethacrylate, laurylmethacrylate, 2-ethylhexylmethacrylate, nonylacrylate, and the like. Preferred water-insoluble ethylenically unsaturated monomers used in the present invention are methylacrylate, methylmethacrylate, ethylacrylate, ethylmethacrylate, butylmethacrylate or butylacrylate.

Suitable ethylenically unsaturated monomers containing hydrophilic functionality which can be used in the present invention as component of the copolymer are monomers having a solubility higher than 10g per 100ml of water. Suitable ethylenically unsaturated monomers containing hydrophilic functionality are, for example, acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, 4-hydroxybutylmethacrylate, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid; monoalkyl itaconate, such as, for example, monomethyl itaconate, monoethyl itaconate or monobutyl itaconate; monoalkyl maleate, such as, for example, monomethylmaleate or monobutylmaleate; citraconic acid; styrenecarboxylic acid, aminomethylstyrene and styrene sulfonic acid; methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride, acryloxyethyltrimethyl ammonium



chloride, methacryloxyethyl dimethylbenzyl ammonium chloride, dimethylaminoethylmethacrylate, dimethylaminoethylethacrylate and the like. Preferred ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality used in the present invention are acrylic acid, methacrylic acid, ethylacrylic acid, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, dimethylaminoethylmethacrylate or dimethylaminoethylethacrylate.

The reaction mixture useful in the process of the present invention, comprising the above described reaction medium, polymerization stabilizer, water-insoluble ethylenically unsaturated monomer and ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality, has a viscosity value of at least 10 cps, preferably of at least 25 cps., measured at 40 °C by a Brookfield viscometer.

Generally the reactant concentrations are chosen in accordance with the desired average particle size. As a general rule, a higher concentration of monomer causes the production of broader particles. A man skilled in the art can properly choose the right balance of these reaction components to obtain the range of particle size and particle size distribution desired. Either the water-insoluble ethylenically unsaturated monomer or the ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality are added in a proper concentration with respect to the total mixture content, usually at a concentration lower than 30% by weight, preferably lower than 15% by weight, most preferably in the range between 1% and 10% by weight, with respect to the total mixture content.

The polymerization reaction is preferably activated by the addition of a polymerization catalyst, and conducted at a temperature lower than 100°C for the period of time needed for the completion of the polymerization.

Suitable polymerization catalysts are, for example, selected within the group of the free radical type, such as, for example, benzoyl peroxide, lauryl peroxide or cumene hydroperoxide, or of the azoic type, such as, for example, 2,2'-azobisisobutyronitrile or 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile).

The reaction temperature is preferably maintained between 50°C and 100°C, more preferably between 60°C and 90°C. Most preferably, the mixture is maintained at the reflux temperature of the reaction mixture.

The reaction time is preferably comprised in the range of from 1 to 10 hours, more preferably from 2 to 5 hours.

At the end of the polymerization reaction, a dispersion of the particulate copolymer in the reaction mixture is obtained. The resulting particulate copolymer dispersion comprises copolymer particles showing an average diameter size in the range of microns and absence of defects, such as coagula or agglomerates. The dimensions of the particulate copolymers obtained with the process of the present invention can be measured, for example, by a method based on laser diffraction using a Malver Mastersizer X SB.20 apparatus. The average diameter of the copolymer particles is in the range of from 0.5 to 8 µm, preferably from 1 to 6 µm, and the deviation coefficient is less than 1.5, preferably less than 1.2.

In a preferred embodiment, the process of the present invention is carried out by (a) dispersing a polymerization stabilizer in a reaction medium, (b) heating the reaction mixture to a temperature within the range of from 60° to 90°C, (c) adding to the reaction mixture a water-insoluble ethylenically unsaturated monomer and a ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality, (d) adding to the reaction mixture a polymerization catalyst, and (e) maintaining the reaction mixture at reflux temperature until completion of polymerization.

The particulate copolymer dispersion obtained with the process of the present invention can be used for a number of applications, such as, for example, in encapsulating bioactive agents, such as antigens, drugs and DNA for vaccination and gene therapy, in encapsulating coloring agents, such as dyes and/or pigments, for protecting and marking products, as described, for example, in US Patents 6,455,157 and 6,432,715, for dewatering of sludge, as described, for example, in US Patents 6,413,433 and 6,083,404, in encapsulating gases for preparing contrast agent compositions in ultrasound and radiographic imaging as described, for example, in US Patent 6,054,118. The above described auxiliary agents are encapsulated in the particulate copolymer by adding the auxiliary agents in the above described reaction mixture before the start of the polymerization reaction. A preferred application thereof relates to the use as soluble matting agents in photographic elements. The matting agents are generally incorporated into the outer layer of the photographic material. They can be for instance incorporated into the surface protective layer coated on the silver halide emulsion layers, or into the backing layer coated on the support base on the side opposite to that containing the light-sensitive layers, or on both sides. It is more preferred, in any case, to incorporate the matting agents into outer protective layer.

The particulate copolymer dispersion obtained with the process of the present invention can be directly dispersed in the coating composition of photographic layer without the need of further treatments, such as purification, filtration, separation and redispersion of the copolymer, and the like, as previously reported in the processes of the prior art. Preferably, the particulate copolymer is incorporated in the photographic layer at a coverage of from 50 to 600 mg/m<sup>2</sup>, more preferably from 150 to 400 mg/m<sup>2</sup>.

Photographic materials comprising the particulate copolymer obtained with the process of the present invention generally comprise at least one light-sensitive layer, such as a silver halide emulsion layer, coated on at least one side of a support. This layer can be sensitized to a particular range of wavelengths with a sensitizing dye. Additional light sensitive layers can be sensitized to a different wavelength range. The light sensitive layers can contain or have associated therewith dye-forming compounds or couplers. For example, a red-sensitive emulsion would generally have a cyan coupler associated therewith, a green-sensitive emulsion would generally have a magenta coupler associated therewith, and a blue-sensitive emulsion would generally have a yellow coupler associated therewith. Other layers and additives, such as antistatic compositions, subbing layers, surfactants, filter dyes, intermediate layers, protective layers, anti-halation layers, barrier layers, development inhibiting compounds can be present in the photographic element.

Specific photographic materials comprising the particulate copolymer obtained with the process of the present invention are light-sensitive photographic color materials such as color negative films, color reversal films, color papers, as well as black-and-white light-sensitive photographic materials such as X-ray light-sensitive materials, lithographic light-sensitive materials, black-and-white photographic printing papers, black-and-white negative films. A detailed description of photographic elements and of various layers and additives can be found in Research Disclosure 17643 December 1978, 18431 August 1979, 18716 November 1979, 22534 January 1983, and 308119 December 1989.

The use of the particulate copolymer obtained with the process of the present invention as soluble matting agent allows to obtain, after processing and removing

of the particles, a negative film with an homogeneous surface and with improved optical and physical properties.

The present invention will now be further illustrated by reference to the following examples.

### EXAMPLES

#### Example 1

Sample 1 (Invention). 396 ml of deionized water, 198 g of ethyl alcohol and 28g of PVP<sup>R</sup> K90 (a polyvinyl pyrrolidinone available from I.S.P. Technologies in Wayne, N.J.) have been charged into a 1 liter capacity glass reactor (a baffle-equipped separable flat bottom flask, equipped with a stirrer, a thermometer and a condenser). The mixture has been stirred for 20 minutes at the temperature of reflux of 81°C. 19 g of ethylmethacrylate and 15 g of methacrylic acid have been then added (the ethylmethacrylate/methacrylic acid weight ratio was 56:44) to allow the mixture to reach a viscosity of 38 cps, measured by a Brookfield viscometer at 40°C. Finally, 1.6 g of 2,2'azobisisobutyronitrile have been added and the obtained solution has been reflux heated for five hours. The average diameter and the deviation coefficient of the particulate copolymer particles have been measured with a method based on laser diffraction using a Malver Mastersizer X SB.20 apparatus. The produced particles had an average diameter size of 2 µm (deviation coefficient 0.89), with a conversion of 98% (ethylmethacrylate residue 0.05%, methacrylic acid residue 0.05%). The obtained particulate copolymer dispersion showed no coagula or agglomerates.

Sample 2 (Invention). Same as Example 1, except that 108 g of an acid processed gelatin (IEP 6.7) have been used instead of PVP<sup>R</sup> K90 to allow the mixture to have a viscosity of 38 cps at 40°C. The produced particles had an

average diameter size of 2  $\mu\text{m}$  (deviation coefficient 0.90), with a conversion of 98% (ethylmethacrylate residue 0.05%, methacrylic acid residue 0.04%). The obtained particulate copolymer dispersion showed no coagula or agglomerates.

Sample 3 (Invention). Same as Example 1, except that 88 g of an alkali processed gelatin (IEP 5.0) have been used instead of PVP<sup>R</sup>K90, to allow the mixture to have a viscosity of 42 cps at 40°C. The produced particles had an average diameter size of 2  $\mu\text{m}$  (deviation coefficient 0.89), with a conversion of 98% (ethylmethacrylate residue 0.05%, methacrylic acid residue 0.04%). The obtained particulate copolymer dispersion showed no coagula or agglomerates.

Sample 4 (Invention). Same of Example 2, except that 15 g of dimethylaminoethylmethacrylate have been used instead of methacrylic acid (the weight ratio ethylmethacrylate: dimethylaminoethylmethacrylate was 56:44, the molar ratio was 64:36), to allow the mixture to have a viscosity of 38 cps at 40°C. The produced particles had an average diameter size of 3  $\mu\text{m}$  (deviation coefficient 1.12), with a conversion of 99% (ethylmethacrylate residue 0.05%, dimethylaminoethylmethacrylate residue none). The obtained particulate copolymer dispersion showed no coagula or agglomerates.

Sample 5 (Invention). Same of Example 2, except that 15 g of hydroxyethylmethacrylate have been used instead of methacrylic acid (the weight ratio ethylmethacrylate: hydroxyethylmethacrylate was 56:44, the molar ratio was 60:40), to allow the mixture to have a viscosity of 38 cps at 40°C. The produced particles had an average diameter size of 3  $\mu\text{m}$  (deviation coefficient 1.07), with a conversion of 97% (ethylmethacrylate residue 0.07%, hydroxyethylmethacrylate residue 0.06%). The obtained particulate copolymer dispersion showed no coagula or agglomerates.

Sample 6 (Invention). Same of example 1, except that 89 g of an acid processed gelatin (IEP 6.7) have been used instead of PVP<sup>R</sup> K90, to allow the mixture to have a viscosity of 25 cps at 40°C. The produced particles had an average diameter size of 3.8  $\mu\text{m}$  (deviation coefficient 1.03), with a conversion of 98% (ethylmethacrylate residue 0.05%, methacrylic acid residue 0.04%). The obtained particulate copolymer dispersion showed no coagula or agglomerates.

Sample 7 (Invention). Same of example 1, except that 75 g of an acid processed gelatin gelatin (IEP 6.7) have been used instead of PVP<sup>R</sup> K90, to allow the mixture to have a viscosity of 15 cps at 40°C. The produced particles had an average diameter size of 4.7  $\mu\text{m}$  (deviation coefficient 1.04), with a conversion of 98% (ethylmethacrylate residue 0.05%, methacrylic acid residue 0.05%). The obtained particulate copolymer dispersion showed no coagula or agglomerates.

Sample 8 (Comparative). Same of Example 1, except that 10 g of PVP<sup>R</sup> K90 have been used to allow the mixture to have a viscosity of 7 cps at 40°C. No useful particulate copolymer was formed as all the copolymer agglomerated to a solid mass.

Sample 9 (Comparative). Same of Example 1, except that 55 g of an acid processed gelatin (IEP 6.7) have been used instead of PVP<sup>R</sup> K90, to allow the mixture to have a viscosity of 7 cps at 40°C. No useful particulate copolymer was formed as all the copolymer agglomerated to a solid mass.

Results and experimental data are summarized in Table 1.

Table 1

	Polymerization stabilizer	Insoluble monomer	Hydrophilic monomer	Viscosity at 40°C (cps)	Average diameter ( $\mu\text{m}$ )	Defects
Sample 1 (invention)	PVP™ K90	ethyl- methacrylate	methacrylic acid	38	2	NO
Sample 2 (invention)	acid-processed gelatin	ethyl- methacrylate	methacrylic acid	38	2	NO
Sample 3 (invention)	alkali-processed gelatin	ethyl- methacrylate	methacrylic acid	42	2	NO
Sample 4 (invention)	acid-processed gelatin	ethy- lmethacrylate	dimethylamino ethylmethacrylate	38	3	NO
Sample 5 (invention)	acid-processed gelatin	ethyl- methacrylate	hydroxyethyl methacrylate	38	3	NO
Sample 6 (invention)	acid-processed gelatin	ethyl- methacrylate	methacrylic acid	25	3.8	NO
Sample 7 (invention)	acid-processed gelatin	ethyl- methacrylate	methacrylic acid	15	4.7	NO
Sample 8 (comparison)	PVP™ K90	ethyl- methacrylate	methacrylic acid	7	solid	YES
Sample 9 (comparison)	acid-processed gelatin	ethyl- methacrylate	methacrylic acid	7	solid	YES



Table 1 shows that the process for preparing invention Samples 1 to 3, having the same formulation but for different polymerization stabilizer, have all given good results (whichever polymerization stabilizer has been used), in terms of produced particles average diameter size and of absence of defects, such as coagula or agglomerates. Invention Samples 4 and 5, obtained by using different hydrophilic monomers in reaction media having the same viscosity of sample 2, presented good results, too. Invention Samples 6 and 7, obtained by reacting the same compounds of Sample 2 in reaction media having viscosity lower than the one measured for Sample 2 (but still higher than 10 cps when measured at 40°C), showed good results, too, in terms of produced particles average diameter size and absence of defects. On the contrary, the process for preparing comparative Samples 8 and 9, obtained by reacting the same compounds of, respectively Samples 1 and 2, in reaction media having viscosity lower than 10 cps when measured at 40°C, did not produce useful copolymer beads, because all the copolymer agglomerated to a solid mass.

#### Example 2.

Film 1 (comparison). A silver halide photographic film has been coated consisting of a cellulose triacetate support, a red-sensitive silver halide emulsion layer comprising a cyan-dye forming coupler, a green-sensitive silver halide emulsion layer comprising a magenta-dye forming coupler, a blue-sensitive silver halide emulsion layer comprising a yellow-dye forming coupler and an outer gelatin protective layer comprising as matting agents the particulate copolymer dispersion prepared by the two-step polymerization process described in European Patent application No. 370,405.

Film 2 (invention) has been prepared as Film 1, but the outer gelatin protective layer composition comprised as matting agent the particulate copolymer dispersion prepared according to the process of the present invention.

The two films has been exposed to a white light source having a color temperature of 5,500° K. All exposed samples were developed with a standard C41 processing, as described in British Journal of Photography, Jul. 12, 1974, pages 597-598.

Invention film 2 showed better physical and optical properties. More in particular the invention film 2 showed better homogeneity, lower graininess, better resolving power, and improved brightness and slipperiness.

**SYNTHESIS OF A PARTICULATE COPOLYMER  
CONTAINING HYDROPHILIC FUNCTIONALITY**

**CLAIMS**

1. A process for synthesizing a particulate copolymer comprising the step of providing a reaction mixture comprising a reaction medium, a polymerization stabilizer, a water-insoluble ethylenically unsaturated monomer and an ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality, characterized in that said reaction mixture has a viscosity value of at least 10 cps measured at 40°C.
2. A process for synthesizing a particulate copolymer as in claim 1, wherein said reaction mixture has a viscosity of at least 25 cps measured at 40 °C.
3. A process for synthesizing a particulate copolymer as in claim 1, wherein said reaction medium is a mixture of water and at least one aliphatic alcohol having from 1 to 5 carbon atoms.
4. A process for synthesizing a particulate copolymer as in claim 1, wherein the reaction medium is a water/alcohol mixture in a weight ratio from 1:1 to 3:1.
5. A process for synthesizing a particulate copolymer as in claim 1, wherein the polymerization stabilizer is selected from the group consisting of polyvinylpyridine, poly-N-vinylimidazole, polyethyleneimine polyvinylpyrrolidone, polyvinylalcohol, acid-processed gelatin and alkali-processed gelatin.
6. A process for synthesizing a particulate copolymer as in claim 1, wherein the polymerization stabilizer is selected from the group consisting of acid-processed gelatin and alkali-processed gelatin
7. A process for synthesizing a particulate copolymer as in claim 1, wherein the water-insoluble ethylenically unsaturated monomer is selected from the group consisting of acrylic acid and methacrylic acid derivative.

8. A process for synthesizing a particulate copolymer as in claim 1, wherein the water-insoluble ethylenically unsaturated monomer is selected from the group consisting of methylacrylate, methylmethacrylate, ethylacrylate, ethylmethacrylate, butylmethacrylate and butylacrylate.
9. A process for synthesizing a particulate copolymer as in claim 1, wherein the ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality is selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, monoalkyl itaconate, monoalkyl maleate, citraconic acid, styrenecarboxylic acid, aminomethylstyrene, styrene sulfonic acid, methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride, acryloxyethyltrimethyl ammonium chloride, methacryloxyethyldimethyl-benzyl ammonium chloride, dimethylaminoethylmethacrylate and dimethylamino-ethyl ethacrylate.
10. A process for synthesizing a particulate copolymer as in claim 1, wherein the ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality is selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, dimethylaminoethylmethacrylate or dimethylaminoethylethacrylate.
11. A process for synthesizing a particulate copolymer comprising the steps of (a) dispersing a polymerization stabilizer in a reaction medium, (b) heating the reaction mixture to a temperature within the range of from 60° to 90°C, (c) adding to the reaction mixture a water-insoluble ethylenically unsaturated monomer and a ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality, (d) adding to the reaction mixture a polymerization catalyst, and (e) maintaining the reaction mixture at reflux temperature until completion of polymerization, characterized in

that, at the end of step (c), said reaction mixture has a viscosity value of at least 10 cps measured at 40 °C.

12. A process for synthesizing a particulate copolymer as in claim 11, wherein the polymerization catalyst is selected from the group consisting of an azo initiator and a peroxide initiator.

13. A process for synthesizing a particulate copolymer as in claim 11, wherein the polymerization catalyst is selected from the group consisting of 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), benzoyl peroxide and lauryl peroxide.

14. A particulate copolymer dispersion comprising a particulate copolymer of a water-insoluble ethylenically unsaturated monomer and a ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality and a polymerization stabilizer dispersed in a mixture of water and at least one aliphatic alcohol having from 1 to 5 carbon atoms, said particulate copolymer dispersion being prepared by the process of claims 1 to 13.

15. The particulate copolymer dispersion of claim 14 wherein the average diameter of said particulate copolymer ranges from 0.5 to 8  $\mu\text{m}$ .

16. A microparticle composition comprising a particulate copolymer and an auxiliary agent, wherein the particulate copolymer comprises a water-insoluble ethylenically unsaturated monomer and a ethylenically unsaturated monomer containing hydrophilic functionality prepared by the process of claims 1 to 13, and wherein the auxiliary agent is encapsulated in the copolymer and is selected from the group consisting of bioactive agents, dyes, pigments, and gases.

17. A photographic material comprising a support base having coated thereon at least one red-sensitive silver halide emulsion layer comprising a cyan-dye forming

coupler, at least one green-sensitive silver halide emulsion layer comprising a magenta-dye forming coupler, at least one blue-sensitive silver halide emulsion layer comprising a yellow-dye forming coupler and an outer gelatin protective layer comprising particulate copolymers prepared by the process of claims 1 to 13.

Ferrania (Savona), 10 October 2002

FERRANIA S.p.A.

Signed by Dr. Roberto Allaix